

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-322970

(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl.

C08J 5/18

B29C 55/12

B32B 27/36

G11B 5/704

// B29K 67:00

B29K503:04

C08L 67:02

(21)Application number : 10-136432

(71)Applicant : MITSUBISHI KAGAKU POLYESTER FILM KK

(22)Date of filing : 19.05.1998

(72)Inventor : SATO YOSHIKI
MEGURO YOSHIO

(54) BIAXIALY ORIENTED POLYESTER FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a film obtainable at excellent productivity and cost which is excellent in slitting properties on producing a film and a magnetic recording medium, exhibits excellent running properties and electromagnetic transducing properties as a recording medium, prevents the occurrence of a dropout, generates quite little scuffs or wear powder.

SOLUTION: There is prepared a film containing 0.01-5 wt.% of hydroxyapatite particles having an average particle size (d50) of 0.1-3.0 μm , a particle size distribution value (d25/d75) of 1.0-2.0 and a particle size ratio of 1.0-3.0. There is also prepared a film, comprising a polyester layer A of 0.01-5.0 μm in thickness containing 0.01-5 wt.% of hydroxyapatite particles having an average particle size (d50) of 0.1-3.0 μm , a particle size distribution value (d25/d75) of 1.0-2.0 and a particle size ratio of 1.0-3.0, laminated on at least one surface of a layer B comprising a polyester having a particle content of 1.0 wt.% or less.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-322970

(43)公開日 平成11年(1999)11月26日

| | | |
|--------------------------|-------|--------------------|
| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I |
| C 0 8 J 5/18 | C F D | C 0 8 J 5/18 C F D |
| B 2 9 C 55/12 | | B 2 9 C 55/12 |
| B 3 2 B 27/36 | | B 3 2 B 27/36 |
| G 1 1 B 5/704 | | G 1 1 B 5/704 |
| // B 2 9 K 67:00 | | |

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-136432

(22)出願日 平成10年(1998)5月19日

(71)出願人 000108856

三菱化学ポリエステルフィルム株式会社
東京都港区芝四丁目2番3号

(72)発明者 佐藤 嘉記

滋賀県坂田郡山東町井之口 347番地 ダ
イアホイルヘキスト株式会社中央研究所内

(72)発明者 目黒 義男

滋賀県坂田郡山東町井之口 347番地 ダ
イアホイルヘキスト株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】 二軸配向ポリエステルフィルム

(57)【要約】

【課題】 フィルム製造時および磁気記録媒体製造時のスリット性に優れ、磁気記録媒体として優れた走行性および電磁変換特性を有し、ドロップアウト発生が防止され、擦り傷や摩耗粉の発生が極めて少なく、しかも生産性、コスト面で優れたフィルムを提供する。

【解決手段】 平均粒径 (d50) が0.1~3.0 μm、粒径分布値 (d25/d75) が1.0~2.0、粒径比が1.0~3.0のヒドロキシアパタイト粒子を0.01~5重量%含有することを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルム、および粒子の含有量が1.0重量%以下のポリエステルからなるB層の少なくとも片面に、平均粒径 (d50) が0.1~3.0 μm、粒径分布値 (d25/d75) が1.0~2.0、粒径比が1.0~3.0のヒドロキシアパタイト粒子を0.01~5重量%含有する、厚み0.01~5.0 μmのポリエステルA層が積層されてなることを特徴とする二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径（ d_{50} ）が $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、粒径分布値（ d_{25}/d_{75} ）が $1.0 \sim 2.0$ 、粒径比が $1.0 \sim 3.0$ のヒドロキシアパタイト粒子を $0.01 \sim 5$ 重量%含有することを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項2】 モース硬度が7以上で、平均一次粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を $0.01 \sim 1.0$ 重量%含有することを特徴とする請求項1記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項3】 粒子の含有量が 1.0 重量%以下のポリエステルからなるB層の少なくとも片面に、平均粒径（ d_{50} ）が $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、粒径分布値（ d_{25}/d_{75} ）が $1.0 \sim 2.0$ 、粒径比が $1.0 \sim 3.0$ のヒドロキシアパタイト粒子を $0.01 \sim 5$ 重量%含有する、厚み $0.01 \sim 5.0 \mu\text{m}$ のポリエステルA層が積層されてなることを特徴とする二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項4】 A層が、モース硬度7以上、平均一次粒径 $0.3 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を $0.01 \sim 1.0$ 重量%の範囲で含有することを特徴とする請求項3記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項5】 B層の片面にA層を積層し、反対面に、A層と同じポリエステル組成物からなるC層を設け、C層の厚み t_C がA層の厚み t_A の $0.1 \sim 0.8$ 倍であり、A層表面とC層表面の中心線表面粗さ（それぞれ R_aA 、 R_aC ）の差の絶対値が $1 \sim 10 \text{nm}$ の範囲であることを特徴とする請求項3または4記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項6】 請求項1～5の何れかに記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、二軸配向ポリエステルフィルムに関する。詳しくは、本発明は、高品質磁気記録媒体用ベースフィルムとして、フィルム製造時および磁気記録媒体製造時のスリット性に優れ、磁気記録媒体としての走行性および電磁変換特性を高度に満足し、かつドロップアウト発生防止の点で優れた二軸配向ポリエステルフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】二軸配向ポリエステルフィルムは、各種の特性を高度にバランス良く有し、コストパフォーマンスの点で優れるため、産業用資材として広く用いられている。ポリエステルフィルムの数多い用途の中でも、特に磁気テープ用途において、磁気テープの高品質化のためにベースフィルムに対する要求特性が近年ますます高度になってきている。すなわち、電磁変換特性を向上させるためフィルム表面が平坦であることが強く望まれ、特にドロップアウトの原因となるような粗大突起が存在

しないことが必須の条件になっている。一方、磁気記録媒体の走行性を高めるため、フィルム表面を適度に粗面化し、フィルムの摩擦係数を低くすることも必要である。

【0003】かかる要件に加え、最近には特にフィルム製造時および磁気記録媒体製造時のフィルムのスリット性に優れることが望まれるようになった。かかるスリット性が不足すると、フィルム製造時にはスリット端面の形状が均一でないためにシワが発生したり、スリット刃の交換を頻繁に行わなくてはならないという問題が生じる場合がある。また、スリットにより発生した切り粉や、磁気記録媒体製造時のスリット工程で発生した切り粉が、フィルム表面や磁性層面に付着することによりドロップアウトの原因になるという問題が発生する。

【0004】一方、フィルムを加工する工程においては、磁気記録媒体製造時の磁性層塗布工程やカレンダー工程、巻取り工程等において、ロールやガイドとの接触によりフィルム表面が削り取られ、その傷が原因で電磁変換特性が悪化したり、削れ粉がドロップアウトの原因になるという問題がある。

【0005】また、特に最近ではビデオソフトの普及に伴い、ソフトビデオテープ生産性向上のため高速ダビング装置が使用されるようになり、かかる高速ダビング装置を使用する場合、磁気テープ、ひいては磁気テープ用ベースフィルムに高度な品質が要求されるようになった。すなわち、ダビング時のテープの走行速度は、通常のビデオ再生時の走行よりも高速であるため、従来の磁気テープにおける走行性向上とは異なる設計が必要になる。例えば、高速走行時の走行安定性が良好で蛇行を起こさないこと、走行時に磁気テープが削れて、その削れ粉の影響でドロップアウト等の問題を起こさないこと等が要求されている。これらの品質の厳しい要求に加え、コスト低減の要求も強く、ベースフィルム生産性が良好であることも必須である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、例えば磁気記録媒体用ベースフィルムとして用いた場合、フィルム製造時および磁気記録媒体製造時のスリット性に優れ、磁気記録媒体としての走行性および電磁変換特性を高度に満足でき、かつドロップアウト発生防止の点で優れており、擦り傷や摩耗粉の発生が極めて少なく、しかも生産性、コスト面で優れたフィルムを提供することを解決課題とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、特定の粒子を含有する積層フィルムが優れた特性を有することを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の要旨は、平均粒径（ d_{50} ）が $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、粒径分布値（ d_{25}/d_{75} ）が $1.0 \sim 2.0$ 、粒径比が $1.0 \sim 3.0$ のヒド

ロキシアパタイト粒子を0.01～5重量%含有することを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルム、および粒子の含有量が1.0重量%以下のポリエステルからなるB層の少なくとも片面に、平均粒径(d50)が0.1～3.0 μ m、粒径分布値(d25/d75)が1.0～2.0、粒径比が1.0～3.0のヒドロキシアパタイト粒子を0.01～5重量%含有する、厚み0.01～5.0 μ mのポリエステルA層が積層されてなることを特徴とする二軸配向積層ポリエステルフィルムに存する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のポリエステルとは、芳香族ジカルボン酸またはそのエステルとグリコールとを主たる出発原料として得られるポリエステルであり、繰り返し構造単位の80%以上がエチレンテレフタレート単位またはエチレン-2,6-ナフタレート単位または1,4-シクロヘキシルジメチレンテレフタレート単位を有するポリエステルを指す。そして、上記の範囲内であれば、他の第三成分を含有していてもよい。

【0009】芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸以外に、例えば、イソフタル酸、フタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ジフェニルジカルボン酸、オキシカルボン酸(例えば、p-オキシエトキシ安息香酸等)等を用いることができる。グリコール成分としては、エチレングリコールおよび1,4-シクロヘキサジメタノール以外に、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の一種または二種以上を用いることができる。

【0010】フィルムの滑り性、走行性、耐摩耗性を向上し、かつ平坦性を保ち、フィルム製造時に発生する傷を防止するため、通常、ポリエステルに粒子を含有させ、フィルムに適度な突起を形成させる。本発明者らは、特定の粒子を用いた場合、上記した効果を高度に達成できることを見いだした。すなわち、平均粒径(d50)が0.1～3.0 μ mであって、粒径分布値(d25/d75)が1.0～2.0、かつ粒径比が1.0～3.0のヒドロキシアパタイト粒子を0.01～5重量%含有させた場合、フィルムの滑り性、平坦性が高度に満足され、特に磁気記録媒体のベースフィルムとして使用した場合、走行性、耐摩耗性が良好で、しかも平坦性に優れるため、電磁変換特性が良好な高品質磁気記録媒体とすることができる。ここで使用するヒドロキシアパタイト粒子においては、粒子の硬さやポリエステルとの親和性、分散性等の点で特に適した特性を有し、磁気記録媒体用として用いた場合の走行性と耐摩耗性が極めて高度に達成されるものである。

【0011】ヒドロキシアパタイトは、通常、リン酸カ

ルシウム等の粉末原料を高温で固相反応させて合成する乾式法、溶液反応による湿式法、高温高压下で合成する水熱合成法、あるいはメカノケミカル法等により得られる。中でも、本発明で目的とする粒径、粒径分布、粒径比を有する微粒子を製造しやすく、かつ不純物の混入が少ないという点で湿式法あるいは水熱法が有利に採用される。

【0012】かかるヒドロキシアパタイト粒子の平均粒径(d50)は、0.1～3.0 μ mであることが必要であり、好ましくは0.1～2.0 μ m、さらに好ましくは0.2～1.5 μ mである。平均粒径が0.1 μ m未満では、フィルム表面に適度な突起を形成することができず、フィルムの走行性向上の効果が得られないことや、かえって粒子が凝集しやすくなり、粗大突起形成の問題が発生し、磁気記録媒体用として用いた場合にドロップアウト発生の原因となる。一方、平均粒径が3.0 μ mを超えると、表面の突起が大きくなりすぎて、フィルムの平坦性や耐摩耗性が低下する。特に磁気記録媒体用として用いた場合、電磁変換特性が低下する問題が発生するようになる。

【0013】ヒドロキシアパタイト粒子の粒径分布値(d25/d75)は1.0～2.0、好ましくは1.1～1.9、さらに好ましくは1.2～1.8である。なお、ここで粒度分布値とは、粒度分布値=d25/d75(d25、d75は、粒子群の積算体積を大粒子側から計測し、それぞれ総体積の25%、75%に相当する粒径(μ m)を示す)により定義される値である。すなわち、磁気記録媒体用として使用したときの電磁変換特性を高め、かつドロップアウトを防止するために、粗大粒子を存在させないことが好ましく、そのために粒度分布がシャープであることが必要である。かかる粒度分布値が2.0を超えると、得られるフィルムに粗大突起が生成したり、粒子の脱落が起こって、電磁変換特性が悪化することがある。一方、粒径分布値が1.1以下の粒子を製造しようとする、分級や過渡の工程の精密さが高度に要求されることになり、コスト的な問題が発生することがある。

【0014】ヒドロキシアパタイト粒子の粒径比は1.0～3.0であることが必要であり、好ましくは1.0～2.5、さらに好ましくは1.0～2.0である。粒径比が3.0を超えると、フィルムの滑り性と平坦性とを同時に満足することが難しくなる。ヒドロキシアパタイト粒子のフィルム中の含有量は0.01～5重量%、好ましくは0.05～2重量%である。0.01重量%未満では、フィルムの滑り性、磁気記録媒体としたときの走行性が満足されない。一方、粒子含有量が5重量%を超えると、電磁変換特性が低下したり、粒子が脱落してドロップアウトの原因となったり、フィルムのスリット性が低下して、スリット工程でのトラブルが発生する等の問題が発生するようになる。また、積層フィルムと

する場合は、ヒドロキシアパタイト粒子の、A層におけるA層を構成するポリエステルに対する含有量が上記した範囲を満足することが必要である。なお、この場合、フィルム全体に対するヒドロキシアパタイト粒子の含有量は、0.001～1重量%の範囲とすることが、スリット性を高度に満足させるために好ましい。

【0015】また、平均粒径の異なる2種類以上のヒドロキシアパタイト粒子を含有させることもできる。この場合は、それぞれのヒドロキシアパタイト粒子の平均粒径が本発明の範囲内、かつすべてのヒドロキシアパタイト粒子の合計量が本発明の範囲内であることが好ましい。また、かかるヒドロキシアパタイト粒子に加え、他の粒子を1種または2種以上同時に含有させることもできる。かかる粒子の例として、炭酸カルシウム、シリカ、カオリン、タルク、二酸化チタン、アルミナ、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、ゼオライト、硫化モリブデン等の無機粒子、架橋高分子粒子、シュウ酸カルシウム等の有機粒子、およびポリエステル重合時に生成させる析出粒子を挙げることができる。

【0016】さらに、本発明においては、フィルムの耐摩耗性や耐擦傷性を向上するため、上記した粒子に加え、モース硬度が7以上の無機粒子を0.01～1.0重量%の範囲で含有させることが好ましい。ただし、この粒子は平均一次粒径が0.3 μ m以下、さらには0.1 μ m以下であることが好ましい。モース硬度が7以上の無機粒子としては、アルミナ、シリコンカーバイド、バナジウムカーバイド、チタンカーバイド、ボロンカーバイド等を挙げることができる。これらの中では、工業的に入手が容易であり、かつ耐擦傷性向上の効果が大きいアルミナが好ましく、その中でも α 型アルミナおよび γ 型のアルミナが特に好ましい。モース硬度が7以上の無機粒子は、必要に応じて2種以上併用してもよい。積層フィルムとして製造する場合は、A層にかかる高モース硬度の粒子を上記した含有量で配合することが好ましい。またこの場合、フィルム全体に対するかかる粒子の量が0.001～0.5重量%である場合、スリット性が良好となるため好ましい。

【0017】かかるアルミナ粒子の製造法としては、例えば熱分解法、すなわち無水塩化アルミニウムを原料として火焰加水分解させる方法、あるいはアンモニウム明ばん熱分解法、すなわち水酸化アルミニウムを原料として硫酸と反応させて硫酸アルミニウムとした後硫酸アンモニウムと反応させてアンモニウム明ばんとして焼成する方法等を挙げることができる。これらの方法により得られるアルミナの一次粒径は、通常、5～40nmの範囲にあるが、しばしば0.5 μ mを超える凝集体を形成しているので、適度に解砕して使用することが望ましい。本発明で使用する場合、多少凝集した二次粒子となってもよいが、見掛け上の平均粒径は0.5 μ m以下が好ましく、0.2 μ m以下が特に好ましい。

【0018】また、フィルム製造時に発生する再生原料を利用する等の理由で、B層中に微粒子を含有することがあるが、B層中の粒子の含有量は1.0重量%以下であり、さらには0.5重量%以下であることが望ましい。B層中の粒子の含有量が1.0重量%を超えると、スリット性が低下することがある。本発明のフィルムを構成する、粒子を含むポリエステルの製造に際して、粒子はポリエステルの合成反応中に添加してもポリエステルに直接添加してもよい。合成反応中に添加する場合は、粒子をエチレングリコール等に分散させたスラリーとして、ポリエステル合成の任意の段階で添加する方法が好ましい。一方、ポリエステルに直接添加する場合は、乾燥した粒子として、または水あるいは沸点が200℃以下の有機溶媒中に分散したスラリーとして、2軸混練押出機を用いてポリエステルの添加混合する方法が好ましい。なお、添加する粒子は、必要に応じ、事前に解砕、分散、分級、濾過等の処理を施しておいてもよい。

【0019】本発明でいう積層フィルムとは、全ての層が押出機の口金から共溶融押出しされる、いわゆる共押出法により押し出されたものを、延伸および熱処理されたものを指す。積層の構成としては、B層の少なくとも片面にA層を積層した構造を有するが、2層、3層フィルム以外にも、本発明の要旨を超えない限り、4層またはそれ以上の多層であってもよい。例えば、B層の両面にA層を積層する場合に、B層を2層または3層構造とし、フィルム全体として4層または5層のフィルムにするという形態も採用できる。本発明の特定の粒子を含有することによる優れた効果は、当該粒子を少なくとも片面側の最外層であるA層に含有させることにより得られる。

【0020】かくして得られる本発明のフィルムのA層表面の中心線表面粗さRaAは、5～30nm、さらには5～25nmであることが好ましい。RaAが5nm未満では、フィルムの取扱い性、巻き特性、磁気テープとしたときの走行性が不十分となる傾向がある。一方、RaAが30nmを超えると、磁気テープの電磁変換特性が悪化することがある。

【0021】A層はフィルムの片側であってもよいし、両側にあってもよい。A層の反対側にC層を設けてもよい。C層は、A層と異なる組成物からなってもよいし、A層と同じポリエステル組成物からなり、厚さの異なる層として設けることもできる。かかる構成を用いることにより、粗度の異なる表面を表裏に有するフィルムとすることができ、磁気記録媒体の電磁変換特性と走行性とを同時に高度に満足することができる。特に、C層をA層と同じポリエステル組成物からなり厚みの異なる層として設けた場合、製造工程の単純化が可能で、コスト的にも有利となり、表面粗度等の物性の調節も容易となる。かかる構成の場合、C層の厚みtCは、A層厚み

t_A の0.05~0.8倍、さらには0.1~0.7倍の範囲が望ましい。 t_C/t_A が0.8を超えると、表面粗度の十分な表裏差が得られないことがある。一方、 t_C/t_A が0.05未満では、C層の厚みが薄くなり、耐摩耗性が不足する問題が発生する。

【0022】かくして得たフィルムのA層表面の中心線表面粗さ R_{aA} と、C層表面の粗さ R_{aC} との差の絶対値は好ましくは1~10nm、さらに好ましくは1.5~8nm、特に好ましくは2~5nmの範囲である。層厚みの差のみで表面粗さの差を10nmを超える範囲とすることは、厚みの差を大きくしなければならないので、上記と同様の問題が発生する。

【0023】本発明のフィルムのB層を構成するポリエステルの極限粘度は、0.600未満、好ましくは0.580未満、さらに好ましくは0.570未満である。極限粘度が0.600以上では、フィルムのスリット性が悪化する問題がある。B層の極限粘度の下限は、フィルムの生産性の点から、通常0.450、好ましくは0.480、さらに好ましくは0.500である。A層の極限粘度にもよるが、B層の極限粘度が0.450未満ではフィルム生産時に破断が頻発するようになり、生産性の低下をもたらすようになる。

【0024】さらに、A層の極限粘度はB層の極限粘度よりも0.02以上、好ましくは0.03以上高いことが好ましい。表面層の極限粘度が低くなると、フィルムの耐摩耗性が悪化するため好ましくない。A層の極限粘度は、好ましくは0.570以上、さらに好ましくは0.580以上、特に好ましくは0.600以上である。

【0025】本発明のフィルムは、幅方向のヤング率が5.0GPa以上、好ましくは5.5GPa以上、さらに好ましくは5.8GPa以上であり、かつ幅方向の引張り破断伸度が100%以下、好ましくは90%以下である場合、特にスリット性に優れ、磁気テープのベースフィルムとして極めて適したものとなる。かかるスリット性が不足すると、磁気テープ製造時の生産性が低下したり、スリット時に発生する異物が原因で磁気テープのドロップアウト特性が悪化する問題が発生する。幅方向の引張り破断伸度の下限は好ましくは50%、さらに好ましくは60%である。またヤング率の上限は通常10GPa、好ましくは8.0GPaである。引張り破断伸度が低すぎたり、ヤング率が高すぎる場合は、フィルム製造時の生産性が悪化することになる傾向がある。

【0026】スリット性をさらに高度に満足するため、引張り破断伸度の長手方向/幅方向の比は1.1以上、さらには1.2以上、特に1.3以上が好ましい。またかかる比の上限は通常2.0、好ましくは1.8である。一方、長手方向のヤング率は通常4.0GPa以上、好ましくは4.3GPa以上、さらに好ましくは4.5GPa以上である。長手方向のヤング率が不足す

ると、磁気テープとして使用時にフィルムの伸びが起り、電磁変換特性、特にスキュー特性が悪化する。

【0027】次に本発明におけるフィルムの製造方法について説明する。フィルムを構成するポリエステル原料を、押出機に供給し、スリット状のダイから熔融シートとして押し出す。また、積層フィルムとして製造する場合は、それぞれの層を構成するポリエステル原料を、共押出積層用押出装置に供給する。すなわち、2または3台以上の押出機、3層以上のマルチマニホールドまたはフィードブロックを用いて積層し、スリット状のダイから3層以上の熔融シートとして押し出す。その際、それぞれの層の厚みはメルトラインに設置したギヤポンプ等の定量フィーダーによるポリマーの流量の調整により設定することができる。次に、ダイから押し出された熔融シートを、回転冷却ドラム上でガラス転移温度以下の温度になるように急冷固化し、実質的に非晶状態の未配向シートを得る。この場合、シートの平面性を向上させるため、シートと回転冷却ドラムとの密着性を高める必要があり、本発明においては静電印加密着法および/または液体塗布密着法が好ましく採用される。

【0028】本発明においてはこのようにして得られたシートを2軸方向に延伸してフィルム化する。延伸条件について具体的に述べると、前記未延伸シートを好ましくは70~150℃、さらに好ましくは75~130℃の温度範囲で、まず一方にロールもしくはテンター方式の延伸機により3.0~7倍、好ましくは3.2~6倍に延伸する。次に一段目と直交する方向に好ましくは75~150℃、さらに好ましくは80~140℃の温度範囲で3.2~7倍、好ましくは3.5~6倍に延伸を行い、2軸に配向したフィルムを得る。なお、一方の延伸を2段階以上で行う方法も用いることができるが、その場合も最終的な延伸倍率が上記した範囲に入ることが望ましい。また、前記未延伸シートを面積倍率が10~40倍になるように同時二軸延伸することも可能である。

【0029】かくして得られたフィルムを150~250℃で、30%以内の伸長、制限収縮、または定長下で1秒~5分間熱処理する。二軸延伸した後、さらに110~180℃の温度で縦方向に1.05~2.5倍再延伸を行った後、熱処理する方法も採り得る。この際、再縦延伸前熱固定、再縦延伸後縦弛緩、再縦延伸前または後微小倍率縦延伸等の手法を適宜採用も可能である。また、同様に横方向に再延伸を行ってもよい。また、必要に応じて製膜工程内で各種の表面処理等を施しても構わない。

【0030】また、本発明のフィルムは、特に磁気記録媒体用として使用する場合、磁性層との接着性を高めるため、フィルム表面に塗布層を設けてもよい。塗布層は、フィルム製造工程内で設けてもよいし、フィルム製造後に塗布してもよい。特に塗布厚みの均一性や、生産

効率の点で、フィルム製造工程の縦方向延伸後、横延伸工程の前に塗布する方法が好ましい。

【0031】塗布剤の例としては、磁性層との接着性に優れる、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリウレタンなどの樹脂およびこれらの樹脂の共重合体や混合体などを挙げることができるが、これらに限定されるわけではない。これらの中で最も好ましい塗布剤樹脂は、ポリエステル系樹脂である。また、フィルムのブロッキングによる取り扱い性低下を防止するため、塗布層中に架橋成分を配合することが好ましい。架橋成分としては、エポキシ系、メラミン系、イソシアネート系、アジリジン系、オキサゾリン系等の架橋剤が使用できる。

【0032】本発明における塗布剤は、水を媒体とする塗布剤であることが望ましい。水を媒体とする場合は、界面活性剤などによって強制分散化した塗布剤であってもよいが、好ましくはポリエーテル類のような親水性のノニオン成分や、四級アンモニウム塩のようなカチオン性を有する自己分散型塗布剤であり、さらに好ましくは、アニオン性を有する水溶性または水分散性樹脂塗布剤である。

【0033】特に高速ダビング装置に使用されるビデオパンケーキ用の磁気記録媒体ベースフィルムとして使用される場合は、かかる易接着処理を施し、磁性層の剥離を防止することが品質を高めるために有効である。なお、本発明においては、製膜に供するポリエステル全量に対し、10重量％程度以下の他のポリマー（例えばポリエチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミド、ポリイミド等）を含有させることができる。また、必要に応じ、酸化防止剤、熱安定剤、潤滑剤、染料、顔料等の添加剤を配合してもよい。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。なお、実施例における種々の物性および特性の測定方法、定義は下記のとおりである。実施例および比較例中「部」とあるは「重量部」を示す。

【0035】(1) 平均粒径、粒度分布値、粒径比
本発明におけるヒドロキシアパタイト粒子のように、粒径および形状が均一な粒子の場合は、平均粒径を電子顕微鏡による写真法にて測定した。すなわち、約1000個の粒子の粒径を測定して大粒子側から体積を積算し、総体積に対し25％の点の粒径をd25、50％の点をd50、75％の点をd75とし、d50を平均粒径、d25とd75との比(d25/d75)を粒度分布値とした。また、同測定において、粒子の長径と短径との比(長径/短径)

の値を測定し、500個以上の粒子に関する測定値の平均値を粒径比として算出した。本発明の実施例、比較例におけるヒドロキシアパタイト粒子、炭酸カルシウム粒子、平均粒径0.8μmのシリカ粒子に関しては、上記の方法にて測定を行った。その他の粒子については島津製作所製遠心沈降式粒度分布測定装置(SA-CP3型)で測定した等価球形分布における積算体積分率50％の粒径を平均粒径d50とした。また、大粒子側から積算して重量分率25％の点の直径と重量分率75％の点の直径との比d25/d75値を粒度分布値とした。

【0036】(2) ポリマーの極限粘度[η](dl/g)

ポリマー1gをフェノール/テトラクロロエタン=50/50(重量比)の混合溶媒100ml中に溶解し、30℃で測定した。

(3) フィルムの層厚み

透過型電子顕微鏡(TEM)によるフィルム断面の観察にて行った。すなわち、フィルムサンプルの小片を、エポキシ樹脂に硬化剤、加速剤を配合した樹脂に包埋処理し、ウルトラミクロトームにて厚み約200nmの切片を作成し、観察用サンプルとした。得られたサンプルを日立(株)製透過型電子顕微鏡H-9000を用いて断面の顕微鏡写真を撮影し、表層の厚みを測定した。ただし、加速電圧は300kV、倍率は最表層厚みに応じ、1万倍～10万倍の範囲で設定した。厚み測定は50点行い、測定値の厚い方から10点、薄い方から10点を削除して30点を平均して測定値とした。

【0037】(4) 中心線平均粗さ(Ra)

(株)小坂研究所製表面粗さ測定機(SE-3F)を用いて次のようにして求めた。すなわち、フィルム断面曲線からその中心線の方に基準長さL(2.5mm)の部分抜き取り、この抜き取り部分の中心線をx軸、縦倍率の方向をy軸として粗さ曲線y=f(x)で表したとき、次式で与えられた値を[μm]で表した。中心線平均粗さは、試料フィルム表面から10本の断面曲線を求め、これらの断面曲線から求めた抜き取り部分の中心線平均粗さの平均値で表した。なお、触針の先端半径は2μm、荷重は30mgとし、カットオフ値は0.08mmとした。

【0038】

【数1】 $Ra = (1/L) \int_0^L |f(x)| dx$

【0039】(5) フィルムのヤング率(GPa)

(株)インテスコ製引張り試験機インテスコモデル2001型を用いて、温度23℃、湿度50％RHに調節された室内において、長さ(チャック間)300mm、幅20mmの試料フィルムを、10％/分の歪み速度で引張り、引張り応力-歪み曲線の初期の直線部分を用いて次の式によって計算した。

【0040】

【数2】 $E = \Delta \sigma / \Delta \epsilon$

(上記式中、Eはヤング率(GPa)、 $\Delta\sigma$ は直線上の2点間の元の平均断面積による応力差(GPa)、 $\Delta\epsilon$ は上記2点間の歪み差/初期長さ(-)を意味する)

【0041】(6) 引張り破断伸度(%)

(株) インテスコ製引張り試験機インテスコモデル2001型を用いて、温度23℃、湿度50%RHに調節された室内において、長さ(チャック間)50mm、幅15mmの試料フィルムを、200mm/分の歪み速度で引張り、引張り応力-歪み曲線より次の式によって計算した。

【0042】

【数3】

$$LB = \frac{(L - L_0)}{L_0} \times 100$$

(上記式中、LBは引張り破断伸度(%))、Lは破断時のフィルム長さ(mm)、 L_0 は元のフィルム長さ(mm)を意味する)

【0043】(7) 摩耗特性

幅10mmのポリエステルフィルムを200m長さにわたって固定ピン(直径6mm、材質SUS420-J

2、仕上げ0.2S)に接触させながら走行させ、固定ピンに付着した摩耗粉の量を目視評価し下記の4ランクに分けた。なお、フィルムの走行速度は11.4m/分とし、初期張力を300g、フィルムと固定ピンとの巻き付け角を125°とした。

【0044】

【表1】

A: 付着がまったく認められない

B: 付着が極く僅か認められるが実用上は問題ない

C: 付着量やや多く、長時間使用すると問題となる

D: 付着量が多く実用上使用し難い

【0045】(8) スリット性

フィルムをスリット刃にて1000mスリットした後、顕微鏡にて刃を観察した。刃の損傷状況により以下のように評価した。

【0046】

【表2】

A: 損傷はほとんど認められない

B: 損傷が僅かに認められるが実用上は問題ない

C: 損傷がやや大きく、長時間使用すると問題となる

D: 損傷が大きく実用上使用し難い

【0047】スリット性が悪い場合は、フィルム製造時に刃の交換を頻繁に行わなければならない。また、スリット性は、磁気テープ特性の中のドロップアウトによっても評価される。すなわち、スリット性が不良の場合はドロップアウトが増加してしまうことがある。

【0048】(9) 磁気テープ特性

磁性微粉末200部、ポリウレタン樹脂30部、ニトロセルロース10部、塩化ビニル酢酸セルロース共重合体10部、レシチン5部、シクロヘキサノン100部、メチルイソブチルケトン100部、およびメチルエチルケトン300部をボールミルにて48時間混合分散後、ポリイソシアネート化合物5部を加えて磁性塗料とし、これをポリエステルフィルムのA層表面、またはA/B/Cの積層の場合はC層表面に塗布し、塗料が十分乾燥固化する前に磁気配向させた後乾燥し、1.8μmの膜厚の磁性層を形成した。

【0049】次いで、この塗布フィルムを、鏡面仕上げの金属ロールとポリエステル系複合樹脂ロールとから構成されているスーパーカレンダーを用い、カレンダー処理を行った。次いで、カレンダー処理後のテープを1/2インチ幅にスリットし、松下電気製NV-3700型ビデオデッキにより、常速にて下記の磁気テープ特性を評価した。

【0050】(A) 電磁変換特性(VTRヘッド出力) シンクロスコープにより測定周波数が4メガヘルツにおける初期のVTRヘッド出力を測定し、基準テープ(ハイグレードタイプビデオテープ市販品)と比較し、下に示すランク別に評価を行った。

【0051】

【表3】

A: 基準テープと同等である

B: 基準テープよりやや劣る

C: 明らかに基準テープより劣り、実用に耐えない

【0052】(B) ドロップアウト

4. 4メガヘルツの信号を記録したビデオテープを再生し、大倉インダストリー(株)ドロップアウトカウンターでドロップアウト数を約20分間測定し、良好なものをA、不良であり実用に耐えないものをC、AおよびCの中間的状況をBとした。(10) 耐擦傷性

幅1/2インチにスリットした磁気テープを直径6mmの硬質クロムメッキ金属ピン(仕上げ3S)にフィルムを巻きつけ角135°、走行速度4m/分、張力50gで磁気テープのベースフィルム面を1回擦過させた。次に擦過面にアルミニウムを約50nm厚となるよう真空

蒸着し、傷の量を目視により観察し、下記判定を行った。

【0053】

【表4】

ランク1：傷の量が極めて多い
 ランク2：傷の量が多い
 ランク3：傷の量が2、4の中間
 ランク4：傷の量が少ない

ランク5：傷が付かない

【0054】(11) 走行性

市販のVHS方式VTRを用い、巻き出し側のバックテンションをゼロにして、ビデオテープを180分間走行させた。ヘッドシリンダーの直前のピンで、ビデオテープの走行状態を観察し、下記判定を行った。

【0055】

【表5】

A：走行中のテープの走行位置の外れが規定位置から0.5mm未満である
 B：走行中のテープの走行位置の外れが規定位置から0.5mm以上2mm未満である
 C：走行中のテープの走行位置が規定位置から2mm以上外れる

【0056】実施例1～6および比較例1～7

〔ポリエステルの製造〕ジメチルテレフタレート100部、エチレングリコール60部および酢酸マグネシウム4水塩0.09部を反応器にとり、加熱昇温するとともにメタノールを留去してエステル交換反応を行い、反応開始から4時間を要して230℃まで昇温し、実質的にエステル交換反応を終了した。

【0057】次いで、平均粒径0.7μm、粒径分布値1.45、粒径比1.1のヒドロキシアパタイト粒子のエチレングリコールスラリーを添加した。スラリー添加後、さらにリン酸0.03部、三酸化アンチモン0.04部を加え、徐々に反応系を減圧とし、温度を高めて重縮合反応を4時間行い、極限粘度0.63のポリエステルを得た。ヒドロキシアパタイト粒子の含有量は0.8重量%であった。

【0058】また、上記のヒドロキシアパタイト粒子の代わりに、あらかじめ解砕、分級、篩過した一次粒径0.02μmのδ-アルミナ粒子1.5部をエチレングリコールスラリーとして添加した以外は、上記と同様にエステル交換反応、重縮合反応を行い、極限粘度0.62のポリエステルを得た。また、粒子を添加しないこと以外は、上記と同様にエステル交換反応、重縮合反応を行い、実質的に不活性粒子を含まない極限粘度0.64のポリエステルを得た。さらに、別途、上記のヒドロキシアパタイト粒子の代わりに、表1に示す平均粒径、および粒径分布値を有するヒドロキシアパタイト粒子または合成炭酸カルシウム粒子またはシリカ粒子をそれぞれ0.8部をエチレングリコールスラリーとして添加した以外は、上記と同様にエステル交換反応、重縮合反応を行い、極限粘度0.62の各種ポリエステル原料を得た。粒子を含有するポリエステルの内部を顕微鏡で観察したところ、粒子が均一に分散していることが確認され

た。

【0059】〔ポリエステルフィルムの製造〕得られたポリエステル原料を、下記表1の粒子含有量となるようにブレンドし、溶融押出機により溶融押出して、単層または積層の無定形シートを得た。なお、B層の原料はA層で用いた原料を、粒子を含有しない原料で希釈し、A層の粒子含有量の1/20の濃度としたものを用いた。次いで、上記の無定形シートをフィルムの流れ方向（縦方向）に85℃で2.9倍、さらに縦方向に76℃で1.20倍延伸し、横方向に110℃で4.4倍延伸し、210℃で4秒間熱処理を行い、さらに200℃で3%横方向に弛緩処理して二軸配向積層フィルムを得た。フィルムの全厚さは15μm、それぞれの層厚みは表1にまとめたとおりであった。また、実施例1において、得られたフィルムのA層の極限粘度は0.610、B層の極限粘度は0.570であった。

【0060】実施例7

実施例2の原料、層厚み構成で、長手方向の2段目の延伸倍率を1.35倍とし、横方向の延伸倍率を4.2倍にして、他の条件は実施例2と同様にしてフィルムを作成した。

比較例8

実施例2において、長手方向の2段目の延伸倍率を1.35倍、横方向の延伸倍率を3.5倍とし、熱処理後に200℃で10%横方向に弛緩処理を行ったこと以外は実施例2と同様にして、二軸延伸積層ポリエステルフィルムを得た。実施例および比較例で得られたフィルムに磁性層を塗布して磁気テープを得、その特性を評価した。下記表1～3にそれぞれのフィルムの特性と、磁気テープの評価結果を示す。

【0061】

【表6】

表 1

| | A層、C層中の粒子 | | | | | 層構成および 厚み構成 (μm) |
|-------|----------------|----------------------|----------------|------------|------------|-------------------------------------|
| | 粒子種 | d50 μm | d25/d75 (-) | 粒径比 (-) | 含有量 重量% | |
| 実施例 1 | ヒトキシパタイト | 0.70 | 1.45 | 1.1 | 0.05 | 単 層 |
| | 合成炭酸カルシウム | 0.40 | 1.65 | 1.2 | 0.40 | |
| | δ 型アルミナ | 0.06 | | | 0.30 | |
| 実施例 2 | ヒトキシパタイト | 0.80 | 1.45 | 1.1 | 0.05 | A/B/A 1/13/1 |
| | 合成炭酸カルシウム | 0.40 | 1.65 | 1.2 | 0.50 | |
| | δ 型アルミナ | 0.06 | | | 0.35 | |
| 実施例 3 | ヒトキシパタイト | 0.60 | 1.45 | 1.1 | 0.45 | A/B/A 1/13/1 |
| | δ 型アルミナ | 0.06 | | | 0.35 | |
| 実施例 4 | ヒトキシパタイト | 0.80 | 1.45 | 1.1 | 0.04 | A/B/C 2/12.5/0.5 ACは組成同 |
| | 合成炭酸カルシウム | 0.40 | 1.65 | 1.2 | 0.55 | |
| | δ 型アルミナ | 0.06 | | | 0.30 | |
| 実施例 5 | ヒトキシパタイト | 0.50 | 1.50 | 1.1 | 0.30 | A/B/A 1/13/1 |
| | 合成炭酸カルシウム | 0.80 | 1.80 | 1.3 | 0.05 | |
| 実施例 6 | ヒトキシパタイト | 0.70 | 1.45 | 1.1 | 0.01 | A/B/C 2/12.5/0.5 |
| | シリカ | 0.2 | | | 0.40 | |
| | δ 型アルミナ | 0.06 | | | 0.30 | |
| 実施例 7 | ヒトキシパタイト | 0.80 | 1.45 | 1.1 | 0.05 | A/B/A 1/13/1 |
| | 合成炭酸カルシウム | 0.40 | 1.65 | 1.2 | 0.50 | |
| | δ 型アルミナ | 0.06 | | | 0.35 | |

【 0 0 6 2 】

【 表 7 】

表 1 続き

| | A層中の粒子 | | | | | 層構成および 厚み構成 (μm) |
|-------|----------------|----------------------|----------------|------------|------------|-------------------------------------|
| | 粒子種 | d50 μm | d25/d75 (-) | 粒径比 (-) | 含有量 重量% | |
| 比較例 1 | ヒトキシパタイト | 1.20 | 2.45 | 3.5 | 0.1 | A/B/A 1/13/1 |
| | 合成炭酸カルシウム | 0.40 | 1.65 | 1.2 | 0.40 | |
| | δ 型アルミナ | 0.06 | | | 0.30 | |
| 比較例 2 | シリカ | 0.80 | 1.20 | 1.05 | 0.15 | A/B/A 1/13/1 |
| | 合成炭酸カルシウム | 0.40 | 1.65 | 1.2 | 0.50 | |
| | δ 型アルミナ | 0.06 | | | 0.35 | |
| 比較例 3 | 合成炭酸カルシウム | 0.60 | 1.70 | 1.25 | 0.45 | A/B/A 1/13/1 |
| | δ 型アルミナ | 0.06 | | | 0.35 | |
| 比較例 4 | ヒトキシパタイト | 3.5 | 2.60 | 2.5 | 0.1 | A/B/A 1/13/1 |
| | 合成炭酸カルシウム | 0.40 | 1.65 | 1.2 | 0.55 | |
| | δ 型アルミナ | 0.06 | | | 0.30 | |
| 比較例 5 | ヒトキシパタイト | 0.80 | 1.45 | 1.1 | 5.5 | 単 層 |
| | δ 型アルミナ | 0.06 | | | 0.30 | |

【 0 0 6 3 】

【 表 8 】

表2

| | 中心線表面粗さ Ra (nm) | | ヤング率 (GPa) | | 引張り破断伸度 (%) | |
|------|--------------------|------|---------------|-----|----------------|-----|
| | A層側 | 磁性層側 | 長手方向 | 幅方向 | 長手方向 | 幅方向 |
| 実施例1 | 1.6 | 1.6 | 5.1 | 6.6 | 130 | 84 |
| 実施例2 | 1.7 | 1.7 | 5.0 | 6.5 | 117 | 80 |
| 実施例3 | 1.7 | 1.7 | 5.0 | 6.5 | 115 | 88 |
| 実施例4 | 1.7 | 1.4 | 5.1 | 6.7 | 112 | 80 |
| 実施例5 | 1.6 | 1.6 | 4.9 | 6.6 | 132 | 83 |
| 実施例6 | 1.2 | 9 | 5.3 | 6.4 | 113 | 89 |
| 実施例7 | 1.7 | 1.7 | 5.7 | 5.6 | 100 | 108 |
| 比較例1 | 2.0 | 1.9 | 4.8 | 6.1 | 135 | 90 |
| 比較例2 | 1.7 | 1.7 | 5.2 | 6.6 | 120 | 86 |
| 比較例3 | 1.6 | 1.6 | 5.1 | 6.4 | 120 | 87 |
| 比較例4 | 2.2 | 2.2 | 4.5 | 5.8 | 128 | 78 |
| 比較例5 | 2.7 | 2.5 | 4.3 | 5.6 | 125 | 72 |

【0064】

【表9】

表3

| | 磁気記録特性 | | 摩 耗 特 性 | ス リ ッ ト 性 | 耐擦傷性 | 走行性 |
|------|-------------|-------------|------------------|-----------------------|------|-----|
| | 電磁変換 特 性 | ドロップ アウト | | | | |
| 実施例1 | A | B | A | B | 5 | A |
| 実施例2 | A | A | A | A | 4 | A |
| 実施例3 | B | A | A | A | 5 | A |
| 実施例4 | A | A | A | A | 5 | A |
| 実施例5 | A | A | A | A | 3 | A |
| 実施例6 | A | A | B | A | 5 | B |
| 実施例7 | B | B | A | B | 5 | A |
| 比較例1 | C | B | B | B | 5 | A |
| 比較例2 | A | B | D | B | 4 | A |
| 比較例3 | B | A | B | B | 4 | B |
| 比較例4 | C | C | C | B | 4 | A |
| 比較例5 | C | B | B | C | 4 | A |

【0065】

【発明の効果】本発明のフィルムは、例えば磁気記録媒体用ベースフィルムとして用いた場合、フィルム製造時および磁気記録媒体製造時のスリット性に優れ、磁気記録媒体としての走行性および電磁変換特性を高度に満足

でき、かつドロップアウト発生防止の点で優れており、擦り傷や摩耗粉の発生が極めて少なく、しかも生産性、コスト面で優れたものであり、その工業的価値は非常に大きい。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

B 2 9 K 503:04

C 0 8 L 67:02